ı

FUNGIZIDE MISCHUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON REISPATHOGENEN

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

20

25

- 2) Phosphorige Säure H₃PO₃, ihre Alkali- oder Erdalkalisalze oder sie freisetzende Derivate II
- in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit anderen Wirkstoffen sind allgemein aus EP-A 988 790 und US 6 268 371 bekannt.

Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben. Die aus US 6 268 371 bekannten Mischungen werden als besonders vorteilhaft gegen Reiskrankheiten einsetzbar beschrieben.

15

20

25

30

35

Phosphorige Säure ist das eigentlich wirksame Abbauprodukt der seit langem im Markt etablierten Wirkstoffe Ethylphosphonat (common name: Fosethyl) IIa und Ethylphosphonat Aluminiumsalz (common name: Fosethyl-Aluminium) IIb.

5 Die Herstellung und die fungizide Wirkung des Esters IIa und des entsprechenden Aluminiumsalzes IIb ist aus der Literatur bekannt (FR 22 54 276).

Im Hinblick auf eine wirkungsvolle Bekämpfung von Schadpilzen bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Bananen, Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Kartoffeln, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Tomaten, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis an Äpfeln, Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, My-

10

15

25

35

40

cosphaerella-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Mischungen für die Bekämpfung von Schadpilzen an Reispflanzen und an deren Saatgut, wie *Bipolaris-* und *Drechslera-* Arten, sowie *Pyricularia oryzae*. Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der Braunfleckenkrankheit des Reises, die durch *Cochliobolus miyabeanus* verursacht wird.

In Reis sind andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. *Pyricularia oryzae* und *Corticium sasakii* (syn. *Rhizoctonia solani*) sind die Erreger der bedeutendsten Krankheiten von Reispflanzen. *Rhizoctonia solani* ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse *Agaricomycetidae*. Dieser Pilz befällt die Pflanze nicht wie die meisten anderen Pilze über Sporen, sondern über eine Myzelinfektion.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holz-schutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Wirkstoffe ausgewählt aus den folgenden Gruppen in Frage:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Tridemorph,
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,

15

25

35

40

- Dicarboximide wie Myclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
 - Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel,
 - Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Methylisothiocyanat, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid.
 - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
 Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Diclofluanid, Folpet,
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV wie voranstehend genannt, beigemischt.

Besonders bevorzugt sind Mischungen, in denen Captafol, Captan, Diclofluanid, Folpet, Maneb, Mancozeb, Metiram, Thiram oder Zineb als Wirkstoff III vorliegen.

30 Mischungen enthaltend die Verbindungen I und II, insbesondere IIb, sind bevorzugt, die gewünschtenfalls eine Komponente III enthalten können.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:20, insbesondere 5:1 bis 1:10 angewandt. Die vorgenannten Verhältnisse und die nachfolgenden Angaben beziehen sich insbesondere auf die Verbindung I und Fosethyl-Aluminium IIb. Bei Verwendung

30

35

40

von Phosphoriger Säure II, ihrer Alkali- oder Erdalkalisalzen oder Fosethyl IIa können die Mengen der Komponente (2) entsprechend dem geringeren Molekulargewicht entsprechend zu verringert werden.

- Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 2000 g/ha, insbesondere 50 bis 1000 g/ha.
- Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.
 - Die Aufwandmengen für die Verbindung IIb liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 2500 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.
- 15 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.
- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus den Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Anwendung der Verbindungen durch Besprühen der Blätter.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

10

15

20

25

Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugs-40 weise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

5

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
- 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

10

- B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

15

- C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
- 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

20

25

30

35

- D) Emulsionen (EW, EO)
- 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- E) Suspensionen (SC, OD)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG) 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
- 40 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln so-

wie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

5

- H) Stäube (DP)
- 5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.
- 10 I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95,5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15 J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

35

30

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

10

15

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

20

25

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen die Braunfleckenkrankheit des Reises verursacht durch *Cochliobolus miyabeanus* bei protektiver Behandlung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht.. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Cochliobolus miyabeanus inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- 5 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 - β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

15 Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

25

20

10

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(90% Befall)
2	l	4	33
3	lib (Fosethyl-Al)	16	0
	iib (i oselliyi-Al)	1	0

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
4	l + llb 4 + 1 ppm 4:1	67	33

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	l + llb 4 + 16 ppm 1:4	89	33

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

10

20

2) Phosphorige Säure H₃PO₃, ihre Alkali- oder Erdalkalisalze oder sie freisetzende Derivate II

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Verbindung II
 Fosethyl-Aluminium der Formel IIb

- 3. Fungizide Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
- 4. Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 7. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass reispathogene Schadpilze bekämpft werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 5 g/ha bis 2500 g/ha aufwendet.
 - Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
 - 10. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 bis 3 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 15 11. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

PCT/EP2004/013066

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/90		
	//(A01N43/90,59:26,57:12)		
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ation and IPC	
	SEARCHED		
IPC 7	ocumentation searched (classification system tollowed by classification A01N	on symbols)	
		•	
Dogumental	Non coarchad other than minimum decumentation to the second other	uph doguments on to be deal to be distinct	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields se	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical, search terms used)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	a, BIOSIS	
0.000100	THE CONCINENTS TO BE SELECTED.		
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
	US 6 050 071 P4 (072)		
Α	US 6 268 371 B1 (SIEVERDING EWALD 31 July 2001 (2001-07-31)	ET AL)	1-11
	cited in the application		
	column 1, line 1 - line 39		
	column 3, line 21 - line 30		
	column 4, line 30 - line 52		I
	examples		
	claims 1,4		
Α	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID	cox	1-11
<i>'</i> '	22 October 1998 (1998–10–22)	00)	1-11
	cited in the application		
	page 3 - page 4, line 15		
	page 7, line 8 - line 22	_	
ı	page 17, line 6 - page 18, line 1	.9;	
	example 2 page 23 — page 25; table II		
	page 25 page 25, table 11 page 26		'
	_	-/	
V Fort	ner documents are listed in the continuation of box C.	Retent femilia members on Betad i	
X Funti	ior documents are issed in the continuation of box o.	Patent family members are listed in	ii Aiinex.
° Special car	tegories of cited documents :	"T" later document published after the Inte	rnational filing date
A docume	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
"E" earlier d	ered to be of particular relevance locument but published on or after the International	invention document of particular relevance; the c	
filing d	ate nt which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
which i	is cited to establish the mublication date of enather	"Y" document of particular relevance; the d	laimed invention
"O" docume	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an im document is combined with one or mo	re other such docu-
other n	neans ont published prior to the international filing date but	ments, such combination being obviou in the art.	us to a person skilled
later th	an the priority date claimed	*8* document member of the same patent i	family
Date of the a	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	rch report
2	2 Fahmuanu 200F	00/00/0005	
۷.	3 February 2005	03/03/2005	·
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	:	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Muellners, W	

ı	intertional Application No
l	Interplication No PCI/EP2004/013066

(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
ategory *		Relevant to claim No.				
	, pp. pp. pp. pp. pp. pp. pp. pp. p					
A	WO 98/53691 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHELBERGER, KLAUS; SCHERER, MARIA; SAUR, REI) 3 December 1998 (1998-12-03) page 1 - page 2, line 15 page 5, line 44 - page 6, line 29 page 8, line 36 - page 9, line 7	1-11				
1	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) column 1, line 6 - line 65; examples 225,226	1-11				
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0007! paragraph '0016! - paragraph '0017! claims 1,4,5,9 example 26	1-11				
A	US 6 015 802 A (DUVERT ET AL) 18 January 2000 (2000-01-18) column 1, line 35 - column 2, line 8 column 6, line 60 - column 7, line 60; example 1	1-11				
A	WILLIAMS D J ET AL: "LS 74-783, A NEW SYSTEMIC FUNGICIDE WITH ACTIVITY AGAINST PHYCOMYCETE DISEASES" PROCEEDINGS BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE - PESTS AND DISEASES, XX, XX, no. 2, 1977, pages 565-573, XP008042531 abstract	1-11				

Information on patent family members

Intersional Application No PCT/EP2004/013066

						C1/ L1 Z	004/013066
	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 	6268371	B1	31-07-2001	US	2002111380	A1	15-08-2002
WO	9846607	Α	22-10-1998	AT AU DE DK EP ES GR PT WO ZA	202779 6576898 69801048 69801048 975634 0975634 2160408 3036714 975634 9846607 9803055	A D1 T2 T3 A1 T3 T3 T	15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 14-03-2002 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 31-12-2001 28-12-2001 22-10-1998 11-10-1999
WO	9853691	A	03-12-1998	DE ATU BRA CN DK EA DKA WOP HUP SIK WSA ZA	1972225 214876 8017898 9809480 2289786 1258194 59803521 984695 2117 9853691 0984695 0002077 2001526700 500944 337116 984695 150199 410142 6258801 9804508	T A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	03-12-1998 15-04-2002 30-12-1998 20-06-2000 03-12-1998 28-06-2000 02-05-2002 01-07-2002 24-12-2001 03-12-1998 15-03-2000 28-10-2000 18-12-2001 01-02-2002 31-07-2000 31-10-2002 16-05-2000 01-11-2000 10-07-2001 29-11-1999
	5593996	A	14-01-1997	AT AU BR CN CN DE DE DE DK DE ES GR HU IL	159256 192154 667204 3043592 9205172 2086404 1075144 1141119 69222746 69222746 69230977 69230977 550113 782997 0550113 0782997 2108727 2147411 3025920 3033916 1010105 63305 104244	T B2 A A A1 A ,C D1 T2 D1 T2 T3 T3 A2 A2 T3 T3 T3 A1 A2	15-11-1997 15-05-2000 14-03-1996 01-07-1993 06-07-1993 11-08-1993 29-01-1997 20-11-1997 12-02-1998 31-05-2000 09-11-2000 09-02-1998 07-08-2000 07-07-1993 09-07-1997 01-01-1998 01-09-2000 30-04-1998 30-11-2000 23-06-2000 30-08-1993 13-07-1997

Information on patent family members

PCT/EP2004/013066

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5593996	A		JP	3347170 B2	20-11-2002
			ĴΡ	5271234 A	19-10-1993
			NZ	245581 A	26-07-1995
		•	PL	297160 A1	06-09-1993
			PL	171579 B1	30-05-1997
			PΤ	782997 T	29-09-2000
			ŔÜ	2089552 C1	10-09-1997
			SG	47563 A1	17-04-1998
			ZA	9210043 A	28-07-1993
EP 0988790	Α	29-03-2000	ΑT	240648 T	15-06-2003
			DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			EP	0988790 A1	29-03-2000
			ES	2203021 T3	01-04-2004
			PT	988790 T	31-10-2003
			SI	988790 T1	31-10-2003
US 6015802	 А	18-01-2000	 FR	2737086 A1	31-01-1997
00 0010002	,,	10 01 1300	ÄÜ	715861 B2	10-02-2000
			AU	6662896 A	18-02-1997
			BR	9609798 A	16-03-1999
			CA	2224890 A1	06-02-1997
			CN	1193890 A ,C	23-09-1998
			DE	69630451 D1	27-11-2003
			DE	69630451 T2	19-08-2004
			EA	1546 B1	23-04-2001
			EP	0841853 A1	20-05-1998
•			ES	2205052 T3	01-05-2004
			MO	9703563 A1	06-02-1997
			HK	1016836 A1	14-03-2003
			HR	960351 A1	28-02-1998
				9901394 A2	30-08-1999
	•		ΗU	11511125 T	28-09-1999
			JP		01-04-1997
			MA	23945 A1	30-01-2004
			PT	841853 T	29-12-2000
			RO	116244 B1	
			TR	9800107 T2	21-07-1998
		·	US	6156740 A	05-12-2000
			US	2001046978 A1	29-11-2001
			ZA	9606203 A	02-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interplonales Aktenzelchen
PCT/EP2004/013066

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 A01N43/90 //(A01N43/90,59:26,57:12) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie* US 6 268 371 B1 (SIEVERDING EWALD ET AL) 1 - 11A 31. Juli 2001 (2001-07-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 39 Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 30 Spalte 4, Zeile 30 - Zeile 52 Beispiele Ansprüche 1,4 1 - 11WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) Α 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3 - Seite 4, Zeile 15 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 22 Seite 17, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 19; Beispiel 2 Seite 23 - Seite 25; Tabelle II Seite 26 -/--Slehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritälsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "E" ällteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdalum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist Lusgusum)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 03/03/2005 23. Februar 2005 Bevollmächtigter Bedlensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Muellners, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intermonales Aktenzeichen
PC1/EP2004/013066

		PCT/EP200	4/013000
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Telle	Betr. Anspruch Nr.
А	WO 98/53691 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHELBERGER, KLAUS; SCHERER, MARIA; SAUR, REI) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) Seite 1 - Seite 2, Zeile 15 Seite 5, Zeile 44 - Seite 6, Zeile 29 Seite 8, Zeile 36 - Seite 9, Zeile 7		1-11
Α	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 65; Beispiele 225,226		1-11
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0007! Absatz '0016! - Absatz '0017! Ansprüche 1,4,5,9 Beispiel 26		1-11
A	US 6 015 802 A (DUVERT ET AL) 18. Januar 2000 (2000-01-18) Spalte 1, Zeile 35 - Spalte 2, Zeile 8 Spalte 6, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 60; Beispiel 1		1-11
А	WILLIAMS D J ET AL: "LS 74-783, A NEW SYSTEMIC FUNGICIDE WITH ACTIVITY AGAINST PHYCOMYCETE DISEASES" PROCEEDINGS BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE - PESTS AND DISEASES, XX, XX, Nr. 2, 1977, Seiten 565-573, XP008042531 Zusammenfassung		1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichtungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interponales Aldenzeichen
PC1/FP2004/013066

lm R	echerchenbericht	Т	Datum der		Mitglied(er) der		004/013066 Datum der
	rtes Patentdokument		Veröffentlichung		Patentfamilie	_	Veröffentlichung
US	6268371	B1	31-07-2001	US	2002111380) A1	15-08-2002
MO	9846607	Α	22-10-1998	AT	202779		15-07-2001
				ΑU	6576898	3 A	11-11-1998
				DE	69801048		09-08-2001
				DE	69801048		14-03-2002
				DK	975634		24-09-2001
				EP	0975634		02-02-2000
				ES	2160408		01-11-2001
				GR	3036714		31-12-2001
				PT	975634		28-12-2001
				WO ZA	9846607 9803055		22-10-1998 11 - 10-1999
WO	9853691	Α	03-12-1998	DE	19722225		03-12-1998
				AT	214876		15-04-2002
				AU	8017898		30-12-1998
				BR CA	9809480 2289786		20-06-2000 03-12-1998
				CN	1258194		28-06-2000
				DE	59803521		02-05-2002
				DK	984695		01-07-2002
				EA	2117	7 B1	24-12-2001
				WO	9853691	L A1	03-12-1998
				EP	0984695		15-03-2000
				ΗŪ	0002077		28-10-2000
				JP	2001526700		18-12-2001
				NZ	500944		01-02-2002
				PL SI	337116 984695		31-07-2000 31-10-2002
				SK	150199		16-05-2000
				TW	410142		01-11-2000
				US	6258801		10-07-2001
				ZA	9804508		29-11-1999
บร	5593996	Α	14-01-1997	AT	159256		15-11-1997
				AT	192154		15-05-2000
				AU	667204		14-03-1996
				AU BR	3043592 9205172		01-07-1993 06-07-1993
				CA	2086404		01-07-1993
				CN	1075144		11-08-1993
				CN	1141119	A .C	29-01-1997
				DE	69222746		20-11-1997
				DE	69222746		12-02-1998
				DE	69230977	D1	31-05-2000
				DE	69230977		09-11-2000
				DK	550113		09-02-1998
				DK	782997		07-08-2000
				EP	0550113		07-07-1993
				EP ES	0782997 2108727		09-07-1997 01-01-1998
				ES	2147411		01-01-1998
				GR	3025920		30-04-1998
				GR	3033916		30-11-2000
				HK	1010105		23-06-2000
				HU	63305	A2	30-08-1993
				ΙL	104244		13-07-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichtegen, die zur selben Patentitantille gehören

Intersponales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013066

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Ì	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5593996			JP	3347170 B2	20-11-2002
	,,		ĴΡ	5271234 A	19-10-1993
			NZ	245581 A	26-07-1995
			PL	297160 A1	06-09-1993
			ΡĹ	171579 B1	30-05-1997
			ΡŢ	782997 T	29-09-2000
			RÜ	2089552 C1	10-09-1997
			SG	47563 A1	17-04-1998
			ZA	9210043 A	28-07-1993
				9210043 A	
EP 0988790	Α	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
			DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			EP	0988790 A1	29-03-2000
			ES	2203021 T3	01-04-2004
			PT	988790 T	31-10-2003
			SI	988790 T1	31-10-2003
US 6015802	A	18-01-2000	FR	2737086 A1	31-01-1997
			AU	715861 B2	10-02-2000
			AU	6662896 A	18-02-1997
			BR	9609798 A	16-03-1999
			CA	2224890 A1	06-02-1997
			CN	1193890 A ,	C 23-09-1998
			DE	69630451 D1	27-11-2003
			DE	69630451 T2	19-08-2004
			EΑ	1546 B1	23-04-2001
			EP	0841853 A1	20-05-1998
			ĒS	2205052 T3	01-05-2004
			WO	9703563 A1	06-02-1997
			HK	1016836 A1	14-03-2003
			HR	960351 A1	28-02-1998
			HÜ	9901394 A2	30-08-1999
			JP	11511125 T	28-09-1999
			MA	23945 A1	01-04-1997
			PT	841853 T	30-01-2004
			RO	116244 B1	29-12-2000
			TR	9800107 T2	21-07-1998
			บร	6156740 A	05-12-2000
			US	2001046978 A1	29-11-2001
			ZA	9606203 A	02-05-1997